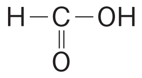
第9講

4　カルボン酸・エステル

①カルボン酸（RCOOH）
カルボキシ（ル）基

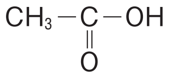
名　『〜酸』基本的に慣用名なので，出てきたものから暗記していこう。

例：



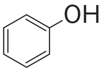
ギ酸

還元性をもつ



酢酸

反応　－COOHの電離・C＝O付加・塩の脱炭酸反応

a．酸性（$-SO_3H$ > $-COOH$ > $CO_2 + H_2O$ > ）

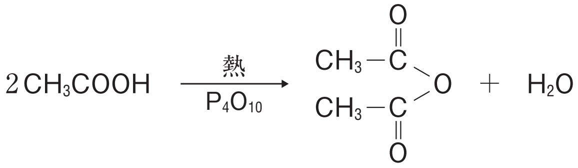
炭酸より強い酸なので，炭酸水素ナトリウムと反応し，発泡する（弱酸遊離反応）。

$$\mathrm{RCOOH} + \mathrm{NaHCO_3} \longrightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{RCOONa}$$

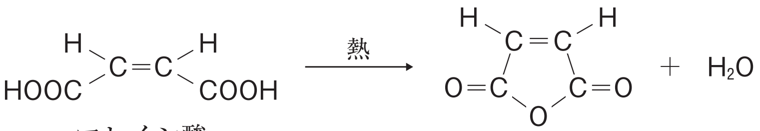
検　－COOH

b．酸無水物の生成

加熱すると，カルボキシ基間で脱水が起こり，酸無水物を生成する。

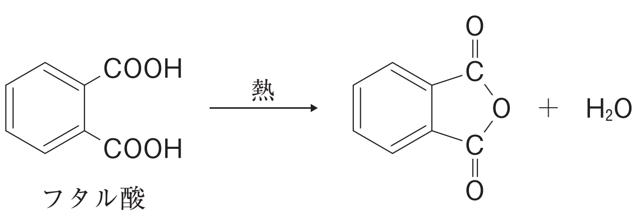


無水酢酸



マレイン酸

無水マレイン酸



フタル酸

無水フタル酸

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

c．エステル化・アミド化

アルコールやアミンと反応し，エステルやアミドを生じる。

$$RCOOH + R'OH \rightleftarrows RCOOR' + H_2O$$

$$RCOOH + R'NH_2 \rightleftarrows RCONHR' + H_2O$$

エステル化・アミド化を促進させる（平衡㊨にする）ために

- 器具は徹底して乾燥させておく
- 酸無水物を使用する

※エステル化の逆反応がエステルの加水分解である。

d. 脱炭酸反応

カルボン酸のナトリウム塩と水酸化ナトリウムを混合して加熱すると，炭酸ナトリウムとアルカンが生成する。

$$RCOONa + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + \underset{\text{アルカン}}{RH}$$

カルボン酸のカルシウム塩を，空気を絶って加熱（乾留）すると炭酸カルシウムとケトンが生成する。

$$(RCOO)_2Ca \longrightarrow CaCO_3 + \underset{\text{ケトン}}{RCOR}$$

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第９講　演習問題

12　リンゴ酸を少量の濃硫酸とともに加熱すると，分子内脱水反応がおき，分子式$C_4H_4O_4$で表される化合物Ａ，Ｂ，Ｃが得られた。化合物Ａ，Ｂは互いにシス－トランス(幾何)異性体の関係にあるが，その性質にはいくつかの違いがみられる。たとえば化合物Ａの燃焼熱は化合物Ｂよりも［①］。これは化合物Ｂのほうが化合物Ａよりも生成熱が大きいためである。また水に対する溶解度は化合物Ａのほうが大きい。これは化合物Ａの極性が化合物Ｂよりも［②］ためである。化合物Ａ，Ｂ，Ｃを穏やかに加熱したところ，化合物Ａは脱水し化合物Ｄとなったが，化合物Ｂ，Ｃは変化しなかった。化合物Ａ，Ｂは水素を付加させると同一の化合物Ｅになった。化合物Ｄは反応性が高く，穏やかな条件下でアニリンと反応し，化合物Ｆが得られた。

問１　リンゴ酸の構造式を書け。また不斉炭素原子があれば＊印を付けよ。

問２　化合物ＣとＦの構造式を書け。また不斉炭素原子があれば＊印を付けよ。

問３　化合物Ａ，Ｂ，Ｃの中で臭素水を脱色させる作用のあるものはどれか。

問４　［①］，［②］に当てはまる言葉としてふさわしい組合せを下から選び記号で答えよ。

(a)　①大きい，②大きい　　(b)　①大きい，②小さい

(c)　①小さい，②大きい　　(d)　①小さい，②小さい

問５　化合物Ｄとアニリンをそれぞれ1.00 gずつ取り反応させたところ，化合物Ｆが1.00 g得られた。この反応の収率は何％か。答えは小数第１位を四捨五入して表せ。

第９講　確認テスト

1　ある化合物を水に溶かし14.5g/Lの水溶液をつくった。この溶液10.0mLを中和するには，0.100mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液が25.0mL必要であった。分子量を測定すると116であり，C，H，Oのみからなる化合物で，その46.4mgを取って元素分析したところ，水14.4mgと二酸化炭素70.4mgが生成した。また，この化合物を160℃に加熱すると新たな化合物に変化することも分かった。この化合物の説明で正しいのはどれか。

A：臭素水の赤褐色を脱色する。
B：シス－トランス（幾何）異性体が存在する。
C：水溶液に塩化鉄（Ⅲ）水溶液を加えると赤紫色を呈する。
D：銀鏡反応を起こす。
E：ヨードホルム反応を起こす。

ア　AとB　　イ　AとE　　ウ　BとC　　エ　CとD　　オ　DとE

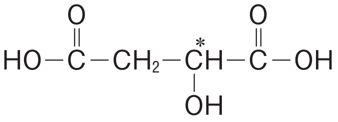
2　酢酸カルシウムを乾留して得られた物質について，正しいのはどれか。

A：銀鏡反応を示す。
B：水に不溶である。
C：ヨードホルム反応が陽性である。
D：2−プロパノールを酸化しても合成できる。
E：フェーリング液とともに加熱すると赤色沈殿を生成する。

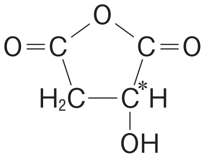
ア　AとB　　イ　AとE　　ウ　BとC　　エ　CとD　　オ　DとE

第9講　演習問題

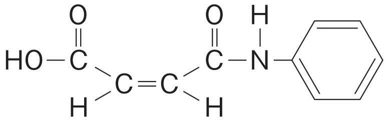
12　問1



問2　C：



F：



問3　A，B

問4　(a)

問5　51％

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第9講　確認テスト

1　ア

【解説】

　ある化合物をn価の酸とすると，

$$\frac{14.5}{116}\times\frac{10.0}{1000}\times n=0.100\times\frac{25.0}{1000}\times 1$$

となるため，$n=2$となる。また，元素分析の結果から，

$$\mathrm{C}：70.4\times\frac{12}{44}=19.2\mathrm{mg}$$

$$\mathrm{H}：14.4\times\frac{2}{18}=1.6\mathrm{mg}$$

$$\mathrm{O}：46.4-19.2-1.6=25.6\mathrm{mg}$$

となり，

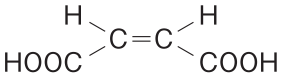
$$\mathrm{C}：\mathrm{H}：\mathrm{O}=\frac{19.2}{12}：\frac{1.6}{1}：\frac{25.6}{16}$$

$$=1：1：1$$

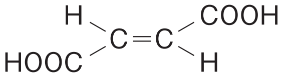
よって，組成式はCHO(式量29)とわかる。

そして分子量が116であったことから，分子式は組成式の4倍であり，$C_4H_4O_4$となる。

この分子式を見たら，マレイン酸かフマル酸と即答できるようになっておきたい。



マレイン酸



フマル酸

よってC＝Cをもつため臭素水を脱色し，シス－トランス(幾何)異性体も存在する。

2　エ

【解説】

　酢酸カルシウムを乾留して得られるのはアセトンである。

よって，ヨードホルム反応陽性であり，2-プロパノールの酸化によっても得られる。